LUBRICANT AGENT CONTAINING TETRAHYDROQUINOLINE AS **ANTIOXIDANT**

Publication number: JP58037092 (A)

Publication date: 1983-03-04

Inventor(s):

MIKAERU RASUBERUGAA; PAURU DOUBUSU; SAMUERU

Also published as:

EP0072349 (A2)

DS4692258 (A)

🔁 CA1199623 (A1)

EBANSU

CIBA GEIGY AG

Applicant(s): Classification:

- international:

C10M133/38; C10M133/40; C10M141/00; C10N30/10; C10N50/10; C10M133/00; C10M141/00; (IPC1-7): C10M1/32

- European:

C10M133/40; C10M141/00

Application number: JP19820139087 19820810

Priority number(s): CH19810005130 19810810

Abstract not available for JP 58037092 (A) Abstract of corresponding document: EP 0072349 (A2)

Schmiermittel können mit Hilfe von Verbindungen der Formel I worin die Reste R1, R2, R'2, R3, R4, R5 und R6 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben antioxidativ ausgerüstet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese in Kombination mit einem herkömmlichen pnenolischen Antioxidant kombiniert.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

昭58—37092

⑤ Int. Cl.³
 C 10 M 1/32

識別記号

庁内整理番号 2115-4H ❸公開 昭和58年(1983)3月4日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⊗テトラヒドロキノリンを抗酸化剤として含有する潤滑剤

②特 願 昭57-139087

20出 願 昭57(1982)8月10日

優先権主張 31981年8月10日30スイス(C

H) 305130/81 - 6

⑦発 明 者 ミカエル・ラスベルガー スイス国4125リーヘン・バルテ ルズグラベンペーグ6

⑦発 明 者 パウル・ドウブス

スイス国4058パーゼル・ショレ ンペーグ40/1

⑦発 明 者 サムエル・エバンス スイス国4125リーヘン・シユツ ツエンライン 3

①出願人 チバーガイギー・アクチエンゲゼルシヤフト スイス国バーゼル市クリベツクストラニセ141

砂代 理 人 弁理士 萼優美 外1名

明 編 書

1. 発明の名称

テトラヒドロキノリンを抗酸化剤として含有 する資産剤

- 2.特許請求の新照
 - (1) 抗酸化剤として、次式】:

(式中、

B及びBは互いに数立して各々、水素原子、 ヒドロキシル基、炭素原子数 1 ないし 1 8 のア ルコキシ基、炭素原子数 3 ないし 4 のアルケニ ルオキシ基、ペンジルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基またはペンジル基を表 わし、

Bid水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 1 2 のアルキル基を扱わすか、または Baと一種 になってブォジエンジィル基を形成し、 B.及び B.は互いに独立して各々、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基、フェニル基もしく はペンジル基を扱わすか、または B.及び B.はそ れらの結合している炭素原子と一緒になって炭 素原子数 5 ないし 1 2 のスピローシクロアルキ ル銀を形成し、

Baは水素原子または炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表わし、そして

Rut 炭素原子数 1 ないし1 8 の アルキル基を 表わすか、または Ru 及び Buはそれらが結合して いる 2 つの炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし1 2 のシクロ脂肪炭基を表わす。) で表わされる化合物を含有する資滑剤。 (2) 式 I において、 Bu 及び Buが互いに独立して 各々、水素原子、ヒドロキシル基、メトキシ基、 エトキシ基または炭素原子数 1 ないし1 2 の アルキル基を表わし、 Buが水素原子を表わすか、 または Buと一緒になってアタジェンジィル基を 形成し、 Bu 及び Buが互いに独立して各々炭素原 子数 1 ないし1 2 の アルキル基を表わすか、ま

(2) 資滑グリースである特許額求の範囲第 1 項 または第 5 項記載の資滑剤。

の 式『で表わされる化合物とフェノール抗酸 化剤の比が1:10ないし10:1である特許 糖束の範囲第5項記載の潤滑剤。

Q4 以下からなる群: 2246-テトラメチル
- 1234-テトラヒドロヤノリン、2247
- テトラメチル-1234-テトラヒドロヤノ
リン、2-メチル-24-ジエチル-1234
- テトラヒドロヤノリン及び2-メチル-24
- ジエチル-6-メトヤシー1234-テトラヒドロヤノリンから選択される抗酸化剤を含有する特許競求の範囲筋1項配数の適情剤。

3.発用の動機な影網

本発明は、キノリンで安定化した資源剤に関するものである。

飲潤滑油及び合成調滑油、圧媒被及び潤滑ケ リースには、それらの調滑剤の性能特性を向上 させるために一般に種々の添加剤が加えられる。 特に、潤滑剤の酸化及び老化を効果的に減少し、 (4) スス4-トリメチル-1254-テトラヒ ドロ中ノリンを含有する特許請求の範囲第1項 記載の異滑剤。

(6) 費滑剤を安定化するために、式 I で表わされる化合物にフェノール抗酸化剤を組み合せた 特許額求の範囲館1項記載の潤滑剤。

(6) フェノール抗酸化剤として、立体障害構造のフェノールを含有する特許的水の範囲第 5 項記載の調滑剤。

(7) 46-ジアルキルフェノールを含有する特許額求の範囲第5項記載の混漫剤。

(8) ビスフェノールを含有する特許額求の範囲 第5項記載の資谱剤。

(9) 月~(& 5 ~ ジ~ 第三 - プチル~ 4 ~ ヒドロキシフェニル) - プロピオン酸エステルを含有する特許請求の範囲第5項記載の潤滑剤。

60 鉄調滑油生たは合成潤滑油である特許請求 の範囲第1項生だは第5項記載の潤滑剤。

(D) 圧集液である特許額求の範囲第1項または 第5項記載の資清剤。

その寿命を相当に延ばす能加剤が築まれている。

1.2 - ジャロキノリンは例えば米国等許額 3910,918 号明細書で公知である。これでの知識をは、これで会話性抗酸の、、 40 では、 40 でのは、 40 での

本発明者らは1、2、3、4・テトラヒドロキノリン単量体が単独で、そして特にフェノール抗酸化剤と組み合せて、調滑剤中において、腐食に対して充分に作用する優れた抗酸化作用を示すことがわかった。

本発明は、次式Ⅰ:

(武中、

R及び Baは互いに独立して各々、水素原子、 ヒドロキシル基、炭素原子数 1 ないし 1 8 のア ルコキシ基、炭素原子数 3 ないし 4 のアルケニ ルオキシ基、ペンジルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基またはペンジル基を扱 わし、

R½は水素原子もしくは炭素原子数1ないし 12のアルキル基を扱わすか、または R₂と一緒 になってブッジェンジイル基を形成し、

Re及び Reは互いに独立して各々、炭素原子数1ないし18のアルキル基、フェニル基もしくはペンジル基を表わすか、または Re及び Reはそれらの結合している炭素原子と一緒になって炭素原子数5ないし12のスピローシタロアルキル環を形成し、

キル基、更に好ましくは炭素原子数1ないし6 のアルキル基、そして特にメチル基もしくはエ チル基である。

炭素原子数1ないし12のアルキル基としての Rid、その定義された範囲内で、前に Riないし Riに対する例として与えられたのと同じ意味を有する。アルキル基として、 Ridメチル基またはエチル基が好ましい。

更に、 R₁ , R₂ , R'₂ 及び R₆に対して定義される 意味の中で水素原子も好ましい。

RA及びRが炭素原子数1ないし18のアルコキシ基を表わす場合、例えば:メトキシ基、ローア・ズロビルオキシ基、第二ーアチルオキシ基、第三ーアチルオキシ基、第三ーアチルオキシ基、オクチンは枝分れ鎖のヘキシルオキシ基、オクションルオキシ基が挙げられる。メトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

炭素原子数 5 ないし 4 のアルケニルオキシ基

場は水素原子または炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を表わし、そして

But 炭素原子数 1 ないし 1 8 のアルキル基を 表わすか、または Bu及び But それらが結合して いる 2 つの炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし 1 2 のックロ脂肪族基を表わす。) で表わされる化合物を含有する潤滑剤に関する ものである。

炭素原子数1ないし18のアルキル基としての Ri、Ri、Ri、Ri、Ri、Ri、 及び Riは、例えば以下に 掲げるものである:メチル基、エチル基、イソープロピル基、ロープロピル基、ロープチル基、 第三-アチル基、アミル基もしくは 直側のオクチル基、 もしくは枝分れ触もしくは 直側のオクチル基、 テトラデシル基、 ウンデシル基 としての Ri は オクタデシル 基 としての Bi は 好ましくは 1 ないし1 2 のアルは 好ましくは 2 のアル

としての BA及び Baは例えば1-プロペニルオキ シ基もしくは1-プテニルオキシ基を表わす。

RA及びRAがそれらの結合している炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし 1 2 のシクロアルキル基を形成する場合、例えば:シクロオクチル基、シクロデシル基もしくはシクロペンチル基もしくはシクロペプチル基、そして特にシクロペキシル基が挙げられる。

Re及びReがそれらが結合している2つの炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし 1 2の レクロ脂肪炭ೣを形成する場合、Be及びReによって表わされるレクロアルキル基の例として酸 に与えられた意味を有することができる。

Re及びReがそれらの結合している2つの炭素原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし 1 2のシクロ芳香族環を奏わす場合、特にペンゼンまたはシクロオクタテトラエン環を形成してもよい。

式】で表わされる化合物で好ましいのは、式

特に重要なものは、式 I において 8.が水素原子、メトキャ基、エトキャ基もしくは炭素原子数 1 ないし 1 2 の 7 ルキル基を表わし、 8.2が水素原子、メトキャ基、エトキャ基、メチル基またはエチル基を表わし、 8.2 が水素原子を表わすか、もしくは 8.2 と一緒になってフォジェンジィ

- 7) 22468-ペンタメチル-1254-デ トラヒドロヤノリン、
- 8) 224-トリメチル-8-メトキシーも2 54-テトラヒドロキノリン、
- 9) 224-トリメチル-8-メトキシ-12 34-テトラヒドロキノリン、
- 10) 2-メチル-24-ジエチル-6-メトキ シ-1254-テトラビドロチノロン

本発明の好ましい意様において、本発明に従って用いられるキノリンは、立体障害構造のフェノール抗酸化剤と組合せて用いられる。 適当なフェノール抗酸化剤としては特に次のものが挙げられる:

1 26-ジアルキルフェノール、例えば: 26-ジー第三プチル・4-メテルフェノ ル基を形成し、 Ba及び Baがメチル基もしくはエチル基を表わすか、もしくは Ba及び Baがそれらが結合している炭素原子と一緒になってスピローシタロへキシル環を形成し、そして Baが水素原子を表わしそして Baがメチル基もしくはエチル基を扱わす化合物である。

式 I で表わされる化合物の例として以下のも のが挙げられる:

- 1) 224 m トリメチルーも234 テトラヒ ・ドロヤノリン、
- 2) 224-トリメチル・6-n-ドデシル-1234-テトラビドロキノリン、
- 5) 2-メチル-24-ジェチル-1234-テトラヒドロキノリン、
- 4) 4347-サトラメチル- 3234-ジヒ ドロヤノリン、
- 5) ススム8-ナトラメチル- 1254-テト ラヒドロキノリン、
- 6) 2246-テトラメチル-1234-テト ラヒドロキノリン、

ール、26-ジー第三-プチル-4-メトキ シメチルフェノールまたは26-ジー第三プ チル-4-メトキシ-フェノール。

2 ピスフェノール、例えば:

スダーメチレン・ピス・(6・第三・ブチル・4・メチルフェノール)、 2 2'・メチレン・ピス・(6・第三・ブチル・4・エチルフェノール)、 2 2'・メチレン・ピス・(6・第三・ブチル・6・(6・第三・メチルシクロへ中三・ガテル・6・(6・第三・ブチル・4・ヒドロキシ・2・メチルフェニル)・ブタン、 2 2・ピス・(5・第三・ブチル・イ・ヒドロキシ・(5・第三・ブチル・イ・ヒドロキシ・フェニル)・ブチル・イ・ヒドロキシ・カフェニル)・ブチル・イ・ヒドロキシ・フェニル)・ブチル・イ・ヒドロキシ・カー・ボーン・カー・ブタン、 2 2・ピス・(5・第三・ブチル・イ・ロードデシルメルカブト・ブタン、 1 5 5

- テトラー (5 - 第三 - ブチル - 4 - ヒドロキャー 2 - メチルフェニル) - ベンタン、エチレングリコール - ピスー (35 - ピスー (3' - 第三 - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル・ブチレート)、 11 - ピスー (35 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェエル) - 3 - (3 - ドデシルチオ) - ブタンまたは 4 4' - チオーピスー (6 - 第三 - ブチル - 3 - メチルフェノール)。

る ヒドロキシベンジル関換芳香族化合物、例 えば:

も 5 - トリー (5 5 - ジー館 三 - ブチル - 4 - ヒドロキシペンジル) - 2 4 6 - トリ メチルベンゼン、2 2 - ピスー (5 5 - ジー 第三 - ブチルー4 - ヒドロキシペンジル) -マロン酸 - ジオクタデシルエステル、 5 5 - トリスー (5 5 - ジー館 三 - ブチルー4 -ヒドロキシペンジル) - イソシアヌレート 宝 たはる 5 - ジー館 三 - ブチルー4 - ヒドロキ セペンジルーホスホン酸 - ジエチルエステル。

(55)-ウンデカン、例えばるタービスージー第三・ブチルー4-ヒドロキシフェニルー248.10 -テトラオキサスピロー(55)
 ウンデカンまたはるタービスー(11-ジメチルー2-(55-ジ第三・ブチルー4-ヒドロキシフェニル)-エチル)-248.10
 テトラオキサスピロー(55)-ウンデカンのようなジフェノールのスピロージアセタールまたは・ジケタール。

特に好ましいフェノール化合物は: 4 4'- ピス - (26 - ジィソプロピルフェノ - ル)、

2 4 6 - トリイソプロピルフェノール、 2 2'- チオービス- (4 - メチル- 6 - 第三 - ブチル-フェノール)、 4 4'- メチレン-ビス- (2 6 - ジ第三プチ

1 3 5 - トリ-(3 5 - ジ第三 - ブチル・4 - · · ヒドロキシベンジル) - 2 3 6 - トリメチルベンゼン、

ル・フェノール)、

4 β-(3.5.-ジ-第三-フチル-4-ヒドロキシフェニル)-フロピオン酸のアミド、例えば:

1 3 5 - トリス - (3 5 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル - ブロピオニル) - ヘキサヒドロ - 8 - トリアジンまたはN.N' - ジ - (3 5 - ジ - 第三 - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル - ブロピオニル) - ヘキサメチレンジアミン。

5 β-(35-ジー第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-ブロピオン酸の一価・または多価アルコールとのエステル、例えばメタノール、オクタデカノール、16-ヘキサンジオール、エチレングリコール、チオジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリトールまたはトリスーヒドロキシエチル・イソシアヌレートとのエステル。6 スピロ化合物、例えば:

49-位がフェノール性の基によって置換された248,10 - テトラオキサスピロー

ベンタエリトリトール・テトラ・(5 - (5 - で) 第三 - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロビオネート)、

β- (\$ 5 - ジー 第三 - プチル・4 - ヒドロキシフエニル) - プロピオン酸・n - オクタデシルエステル、

チオジエチレングリコールーβー(4-ヒド ロキシー 5 5 - ジー第三 - ブチル・フェニル) - ブロビオネート、そして

2 6 - ジー第三 - プチル- 4 - メチル- フェ ノールである。

式!で表わされる化合物の製造方法は、例えば米国特許第 5 9 1 0 9 1 8 号明細書で公知である。式』で表わされる化合物のうち、新規化合物もまた本発明の目的を構成するが、それらも同様にして製造されうる。所望により併用されるフェノール抗酸化剤もまた公知の化合物でありそして公知の方法によって製造され得る。

式 I で表わされるキノリンは安定化されるべき材料に対して Q.0.5 - 1 0 重量 8 の適度で用い

ることができる。好ましい適度は QO5- 5 重量 %、そして特に Q1-25 重量 %である。

フェノール抗酸化剤を併用する本発明の好ましい酸機に従う時、これらは安定化されがるべき材料に対して 0.05~5 重量 5 の適度で用いられる。好ましい濃度範囲は 0.1 ないし 2 重量 5 である。

本発明に従って用いられる式 1 で表わされる 化合物のフェノール抗酸化剤に対する割合は、 1 0 : 1 ないし1 : 1 0 、好ましくは1 : 5 ないし5 : 1、そして特に1 : 5 ないし5 : 1で ある。

前述の方法で安定化された鉱資滑油及び合成 資滑油、圧媒液及び調滑グリースは、潤滑され るべき部分の摩耗の著しい減少により明らかな 優れた潤滑性を有する。

使われ得る胸が削は当業者には公知であり、 そして例えば「胸滑剤ハンドブック

· (Schmiermittel Taschenbuch) j (ヒューテッヒ フェルラーグ (Hüthig Verlag)、ハイデル

- (b) アルキル、アリール・またはアルカリール ホスフィット、例えば:トリノニルホスフィ ット、トリフェニルホスフィット、ジフェニ ルデシルホスフィットまたはトリスー(24 - ジー第三 - ブチルフェニル) - ホスフィット;
- (c) チオジプロピオン酸またはチオジ酢酸のエステル、例えば:ジラウリルチオジプロピオキートまたはジオクチルチオジアセテート; そして
- (d) カルバミン酸及びジチオ燐酸の塩、例えば: アンチモン・ジアミルジチオカルパメート及 び亜鉛・ジアミルジチオホスフェート。

金属不活性化剤の例として下配のものが挙 けられる:

(a) 飼用として、例えば:ベンソトリアソール、テトラヒドロベンソトリアソール、2-メルカプトペンソトリアソール、25-ジメチルカプトチアジアソール、サリチリデン・プロピレンジアミン及びサリチルアミノグアニジ

ベルグ、 1974 〕 に配載されている。特に適するものとしては例えば: ポリ-α-オレフィン、エステル基材の胸滑剤、ホスフェート、グリコール、ポリグリコール及びポリアルキレングリコールが挙げられる。

間滑剤根成物はある種の性能特性を改善するために加える、別の抗酸化剤、金異不活性化剤、防鬱剤、粘度指数改善剤、流動点降下剤、分散剤/界面活性剤及び他の耐摩耗添加剤のような他の添加剤を付加的に含有することもできる。他の抗酸化剤の例として下配のものが挙げられる。

(a) アルキル化及び非アルキル化芳香族アミン及びその混合物、例えば:ジオクチルジフェニルアミン、(2.2.3.3 - テトラメチル・ブチル)・フェニル・α - 及び - β - ナフチルアミン、フェノトリアジン、ジオクチルフェノチアジン、フェニル・α - ナフチルアミン及び N . N′ - ジー第二- プチル・p - フェニレンジアミン;

ンの塩;そして

(b) 鉛用として、例えば、セパシン酸酵導体、 キニザリン及び没食子酸プロピル。

防鎖剤の例として下記のものが挙げられる:

- (a) 有機酸及びそのエステル、金属塩及び無水 物、例えば: N・オレオイル・ザルコシン、 ソルビタンモノオレート、ナフテン酸鉛及び ドデセニルコハク酸無水物:
- (b) 窗紧含有化合物、例えば:
 - I. 第一般、第二級または第三級脂肪族また は脂類式アミン及び有機及び無機酸のアミン塩、例えば油溶性アルキルアンモニウム カルポキシレート、並びに
 - 1. 複案與式化合物、例えば:置換イミダゾリン及びオキサゾリン;
- (c) リン含有化合物、例えば:
 リン酸部分エステルのアミン塩;そして
- (d) 硫酸含有化合物、例えば:
 ジノニルナフタレン・スルホン酸パリウム及び石油スルホン酸カルシウム。

粘度指数改善剤の例としては、

ポリメタクリレート、ピニルピロリドン/メタクリレートコポリマー、ポリプテン、オレフィンコポリマー及びスチレン/アクリレートコポリマーが挙げられる。

流動点降下剤の例としては:

ポリメタクリレート及びアルキル化ナフタレン誘導体が挙げられる。

分散剤/界面活性剤の例としては下記のもの が挙げられる:

ポリプテニルコハク酸イミド、ポリプテニル ホスホン酸誘導体、及び塩基性マグネシウム、 カルシウム及びパリウムスルホネート及び・フ エノラート。

摩託から保護するために用いる添加剤の例と しては下記のものが挙げられる:

硫酸及び/またはリン及び/またはハロゲン 含有化合物例えば硫酸で処理した植物油、ジア ルキルジチオリン酸亜鉛、トリトリルホスフェ ート、塩素化パラフィン、そしてアルキルジス ルフィド及びアリールジスルフィド。

実施例: ASTM D 2272 標準法に準拠した油酸 化試験(回転ポンペ酸化試験)

削述のキノリンのうち、下記の表に示すものを、ASTM D 2272 に従い飲物油、ビトレア
(Vitrea) 100 (UDX)シェル (Shell) (粘度10,6間 2/8 (100℃)) で試験した。圧力の 1724KPa (25 psi)降下をもって試験を終了した。次の表に掲

(100℃)〕で試験した。圧力の 1724KPa (25 psi)降下をもって試験を終了した。次の表に掲げた結果は規定の圧力降下が起こるまでの分による時間を表わす。長時間値は、高程度の安定剤効果に相当する。

安定剤ル	1724KPaの圧力降下まで
(0.5恆量%)	に要する分
無	2 9
. 1	4 5 8
2	178
3	2 9 2
4	2 3 8
5	181
6	2 2 5
7	9 8
8	2 7 5
1 0	2 0 8
1.1	9 1